

# Abstract of Prior Art 3

## DIAMOND THIN-FILM ION SENSOR

**Publication number:** JP5018935 (A)

**Publication date:** 1993-01-26

**Inventor(s):** KUMAGAI KAZUO +

**Applicant(s):** KOBE STEEL LTD +

**Classification:**

- international: G01N27/414; G01N27/403; (IPC1-7): G01N27/414

- European:

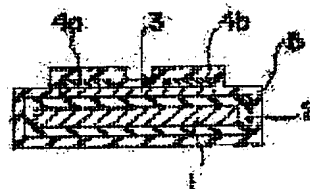
**Application number:** JP19910198822 19910711

**Priority number(s):** JP19910198822 19910711

### Abstract of JP 5018935 (A)

**PURPOSE:** To provide a diamond thin-film ion sensor which is less subjected to insulation breakdown and is superb in water-tightness.

**CONSTITUTION:** An insulation film 2 consisting of an electrically insulated diamond is coated on an Si substrate 1 and a semiconductor film 3 consisting of a semiconductor diamond is formed on this insulation film 2. Electrodes 4a and 4b consisting of a semiconductor diamond are formed on this semiconductor film 3 while they are isolated mutually. Further, an insulation film 5 consisting of the electrically insulated diamond is formed on an entire surface of the substrate 1. In this case, the insulation film 5 between the electrodes 4a and 4b acts as an ion-sensitive film.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-18935

(43)公開日 平成5年(1993)1月26日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 0 1 N 27/414

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

7235-2 J

G 0 1 N 27/ 30

3 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-198822

(22)出願日 平成3年(1991)7月11日

(71)出願人 000001199

株式会社神戸製鋼所

兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72)発明者 熊谷 和夫

兵庫県神戸市西区美賀多台1丁目4-1

西神神鋼寮

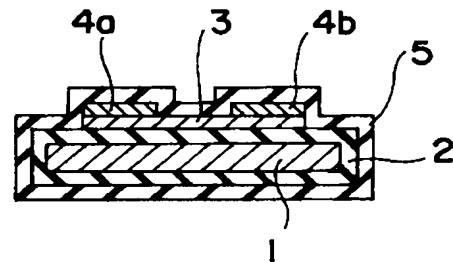
(74)代理人 弁理士 藤巻 正憲

(54)【発明の名称】 ダイヤモンド薄膜イオンセンサ

(57)【要約】

【目的】 絶縁破壊が発生しにくいと共に、耐浸水性が優れたダイヤモンド薄膜イオンセンサを提供することを目的とする。

【構成】 Si基板1には電気絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜2が被覆されており、この絶縁膜2上には半導体ダイヤモンドからなる半導体膜3が形成されている。また、この半導体膜3上には、半導体ダイヤモンドからなる電極4a、4bが相互に離隔して形成されている。更に、基板1の全面には、電気絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜5が形成されている。この場合に、電極4a、4b間の絶縁膜5がイオン感應膜として作用する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された電気絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された半導体ダイヤモンドからなる半導体膜と、この半導体膜上に相互に離隔して形成された第1及び第2の電極と、この第1及び第2の電極間の前記半導体膜上に形成された電気絶縁性ダイヤモンドからなるイオン感応膜とを有することを特徴とするダイヤモンド薄膜イオンセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は溶液中のイオン濃度を測定するイオンセンサにおいて、耐化学薬品性、耐熱性及び耐放射線性等の耐環境性が優れたダイヤモンド薄膜イオンセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】溶液中のイオン濃度を測定するために、電界効果型トランジスタを利用したセンサが使用されている。この種のセンサに使用されるトランジスタはイオン感応性電界効果型トランジスタ (Ion Sensitive Field Effect Transistor ; 以下、ISFETという) であり、Si電界効果型トランジスタのゲート部にSiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及びTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等の絶縁膜をイオン感応膜として被覆した構造を有している。

【0003】図6は、従来のISFETを示す模式図である (輕部征夫、日本金属学会会報、第29巻、第8号、1990年発行、第637頁)。

【0004】P型シリコン基板11の表面にはN型のソース領域12a及びドレイン領域12bが所定の間隔だけ離隔して形成されている。このソース領域12a及びドレイン領域12b間の基板11上には、SiO<sub>2</sub>膜13及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜14が積層されて形成されている。そして、このSiO<sub>2</sub>膜13及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜14が形成された領域を除く領域の基板11上には絶縁膜16が形成されている。

【0005】ソース領域12a及びドレイン領域12bは、夫々電極15a、15bを介して電源18に電氣的に接続される。また、シリコン基板11自体もこの電源18の負極に接続される。

【0006】基板11から離隔して、Ag/AgCl電極17が配置されている。この電極17には電源19から所定の電圧が印加されるようになっている。

【0007】次に、このように構成されたISFETの動作について説明する。

【0008】ISFETを溶液に浸漬し、ソース・ドレイン間に所定の電圧を印加すると共に電極17に所定の電圧を印加する。そうすると、溶液中のイオンがゲート絶縁膜 (SiO<sub>2</sub>膜13及びSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜14) の表面に付着する。このゲート絶縁膜の表面に付着したイオンにより、半導体基板11の表面に印加される実行ゲート

電圧が変化し、ソース・ドレイン間に流れる電流が変化する。この電流に基づいて溶液中のイオン濃度を知ることができる。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来のISFETには以下に示す問題点がある。即ち、ISFETは溶液中で使用されるため、センサと溶液とは電氣的に絶縁されている必要がある。従来のISFETにおいては、イオン感応性絶縁膜であるSiO<sub>2</sub>膜13が直接溶液と接触すると、膜全体が溶液中の水と水和してしまうという性質があるため、SiO<sub>2</sub>膜上にSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜又はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を積層することが必要である。しかし、このような処理を施しても、従来のISFETは溶液中において長時間使用すると、溶液中のOH<sup>-</sup>イオンがトランジスタのゲート絶縁膜中に拡散して、測定値のドリフト、感度の低下及び応答速度の低下等の不都合を招来する。また、従来のISFETにおいては、センサに印加される電圧によっては絶縁破壊が発生することもある。

【0010】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたものであって、耐絶縁破壊特性が優れていると共に、長時間溶液中に浸漬して使用しても性能が劣化しにくくて耐浸水性が優れているダイヤモンド薄膜イオンセンサを提供することを目的とする。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサは、基板と、この基板上に形成された電気絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜と、この絶縁膜上に形成された半導体ダイヤモンドからなる半導体膜と、この半導体膜上に相互に離隔して形成された第1及び第2の電極と、この第1及び第2の電極間の前記半導体膜上に形成された電気絶縁性ダイヤモンドからなるイオン感応膜とを有することを特徴とする。

## 【0012】

【作用】ダイヤモンドはSiに比して絶縁破壊電圧が高いという性質を有している。例えば、Siの絶縁破壊電圧が3×10<sup>5</sup> V/cmであるのに対し、ダイヤモンドの絶縁破壊電圧は100×10<sup>5</sup> V/cmである。本発明においては、イオン感応膜及び半導体膜等の半導体素子材料として、ダイヤモンドが使用されているため、耐絶縁破壊特性が優れている。また、ダイヤモンドからなるイオン感応膜は耐水性が優れていると共に、ダイヤモンドからなる半導体膜との密着性も良好である。このため、本発明に係るイオンセンサは、溶液中に長時間浸漬して使用しても、性能の劣化が殆どなく、耐水性が優れている。

## 【0013】

【実施例】次に、本発明の実施例について添付の図面を参照して説明する。

## 【0014】図1は本発明の第1の実施例に係るダイヤ

モンド薄膜イオンセンサを示す断面図である。

【0015】Si等の基板1の周囲には絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜2が形成されており、この絶縁膜2上には半導体ダイヤモンドからなる半導体膜3が形成されている。また、この半導体膜3上には、半導体ダイヤモンドからなる電極4a、4bが相互に離隔して形成されている。更に、この電極4a、4b及び半導体膜3上を含む基板1の全面には絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜5が被覆されている。なお、電極4a、4b間の絶縁膜5がイオン感応膜である。また、このダイヤモンド薄膜イオンセンサはホルダ(図示せず)に収納されており、外部から電極4a、4bに電圧を印加することができるようになっている。

【0016】次に、このように構成された本実施例のイオンセンサの動作について説明する。

【0017】本実施例に係るイオンセンサを溶液中に浸漬すると、ゲート部に形成されたイオン感応膜は溶液中において水と反応し、このイオン感応膜の表面に水酸基(-OH)が形成される。このとき、膜の表面は電気的に帯電した状態になっており、この帯電によりゲート部に電位が発生する。このイオン感応膜表面の帯電状態は水素イオン(H<sup>+</sup>)濃度により変化する。従って、溶液中の水素イオン濃度によりイオン感応膜の表面電荷状態(表面電位)が決定される。これにより、電極4a、4b間に流れる電流が決定されるため、この電流を測定することによりイオン濃度を知ることができる。

【0018】本実施例においては、半導体膜3及び絶縁膜5がダイヤモンド薄膜からなるため、イオン感応絶縁膜の膜質が良好である。また、半導体膜3と絶縁膜5との密着性が良好であると共に耐浸水性が優れている。更に、ダイヤモンドはSiに比して絶縁破壊電圧が高いため、センサの耐絶縁破壊性が従来に比して著しく向上する。

【0019】図2乃至図4は本実施例に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサの製造方法を工程順に示す断面図である。

【0020】先ず、図2に示すように、Si基板1の周囲に、絶縁膜2として、電気絶縁性ダイヤモンド薄膜を例えば2μmの厚さで気相合成する。下記表1に、この絶縁膜2の形成時におけるダイヤモンド薄膜合成条件の一例を示す。

【0021】

【表1】

反応ガス	メタン(CH <sub>4</sub> ) ; 0.5体積% 水素(H <sub>2</sub> ) ; 残部
反応ガス圧力	30Torr
マイクロ波出力	400W
基板温度	800℃
合成時間	10時間

【0022】次に、公知のフォトリソグラフィー技術を使用して、絶縁膜2上の半導体膜形成予定領域を除く領域にSiO<sub>2</sub>膜からなるマスクを所定のパターンで形成する。そして、図3に示すように、マスク(図示せず)が形成されていない領域にP型半導体ダイヤモンド薄膜を例えば0.5μmの厚さに形成することにより、半導体膜3を形成する。その後、前記マスクを除去する。下記表2に、半導体膜3の形成時におけるダイヤモンド薄膜合成条件の一例を示す。

【0023】

【表2】

反応ガス	CH <sub>4</sub> ; 0.5体積% B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; 0.01ppm H <sub>2</sub> ; 残部
反応ガス圧力	30Torr
基板温度	800℃
合成時間	2時間

【0024】次に、P型半導体膜3上の電極形成領域を除く領域に、マスクとしてSiO<sub>2</sub>膜を形成する。その後、図4に示すように、このマスク(図示せず)に覆われていない領域に半導体ダイヤモンド薄膜を例えば0.2μmの厚さで形成することにより、電極4a、4bを形成する。次に、前記マスクを除去する。下記表3に、電極4a、4b形成時におけるダイヤモンド薄膜の合成条件の一例を示す。

【0025】

【表3】

反応ガス	CH <sub>4</sub> ; 0.5体積% B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ; 5ppm H <sub>2</sub> ; 残部
成膜時間	1時間

【0026】次いで、図1に示すように、全面に絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜5を例えば0.1 μmの厚さに形成する。下記表4に、この絶縁膜5形成時におけるダイヤモンド薄膜の成膜条件の一例を示す。

【0027】

【表4】

反応成ガス	CH <sub>4</sub> ; 0.5体積% H <sub>2</sub> ; 残部
成膜時間	30分間

【0028】その後、ダイシングソーでセンサユニットを切り離し、このユニットをホルダーに取り付け、金属電極をワイヤボンディングする。これにより、本実施例に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサが完成する。

【0029】図5は本発明の第2の実施例に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサを示す断面図である。

【0030】基板6はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>からなり、この基板6上には絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜7が形成されている。また、この絶縁膜7上の所定領域には、P型半導体ダイヤモンドからなる半導体膜8が形成されている。そして、この半導体膜8上には、半導体ダイヤモンドからなる電極9a、9bが相互に離隔して形成されている。この電極9a、9b及び半導体膜8上を含む絶縁膜7上には、絶縁性ダイヤモンドからなる絶縁膜10が形成されている。なお、電極9a、9b間

の絶縁膜10がイオン感応膜である。

【0031】本実施例においても、第1の実施例と同様の効果を得ることができる。この場合に、基板6の材質としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が使用されているため、絶縁性ダイヤモンド薄膜を基板6の全面に被覆しなくても、十分な耐浸水性を得ることができる。

【0032】

【発明の効果】以上説明したように本発明に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサは、基板上に形成された絶縁膜、この絶縁膜上に形成された半導体膜及びイオン感応膜がダイヤモンドにより形成されているから、絶縁破壊が発生しにくいと共に長時間溶液中に浸漬して使用しても性能が劣化しにくくて耐浸水性が極めて優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサを示す断面図である。

【図2】同じくその製造方法の一工程を示す断面図である。

【図3】同じくその製造方法の一工程を示す断面図である。

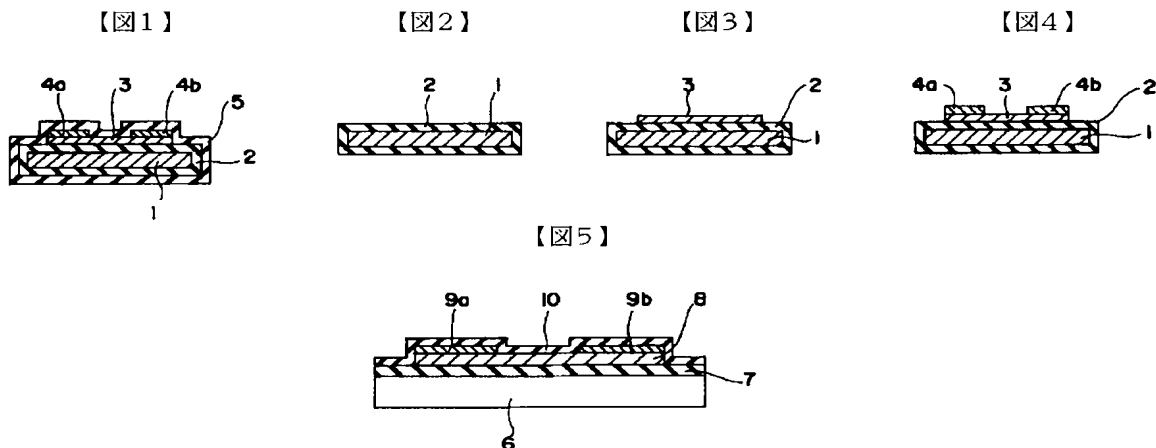
【図4】同じくその製造方法の一工程を示す断面図である。

【図5】本発明の第2の実施例に係るダイヤモンド薄膜イオンセンサを示す断面図である。

【図6】従来のISFETを示す模式図である。

【符号の説明】

- 1, 6, 11; 基板
- 2, 5, 7, 10; 絶縁膜
- 3, 8; 半導体膜
- 4a, 4b, 9a, 9b; 電極
- 13; SiO<sub>2</sub>膜
- 14; Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>膜



【 図 6 】

